

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4144988号
(P4144988)

(45) 発行日 平成20年9月3日 (2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日 (2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 7/10 (2006.01)

C O 7 F 7/10 Q

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 R

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 8 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 7 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平11-358015
 (22) 出願日 平成11年12月16日 (1999.12.16)
 (65) 公開番号 特開2001-172285 (P2001-172285A)
 (43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)
 審査請求日 平成16年8月20日 (2004.8.20)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 田口 敏樹
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

審査官 藤森 知郎

(56) 参考文献 特開平09-087616 (JP, A)
 特開平09-194487 (JP, A)
 最終頁に続く

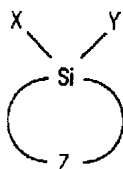
(54) 【発明の名称】 有機発光素子材料およびそれらを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される化合物を含む有機発光素子。

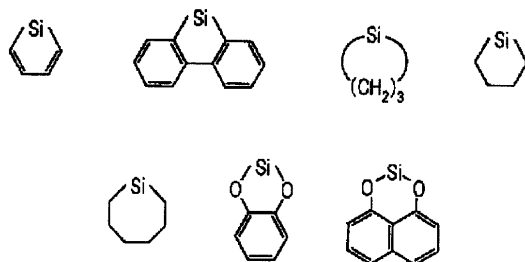
【化1】



X, Yは、それぞれ独立して、2つ以上のヘテロ原子を有する含窒素5員環型ヘテロ芳香族化合物から提供される一価の基を表す。

Zは、ケイ素を含む下記構造の中から選ばれる環を形成可能な原子群を表す。

【化 1 0 1】



【請求項 2】

10

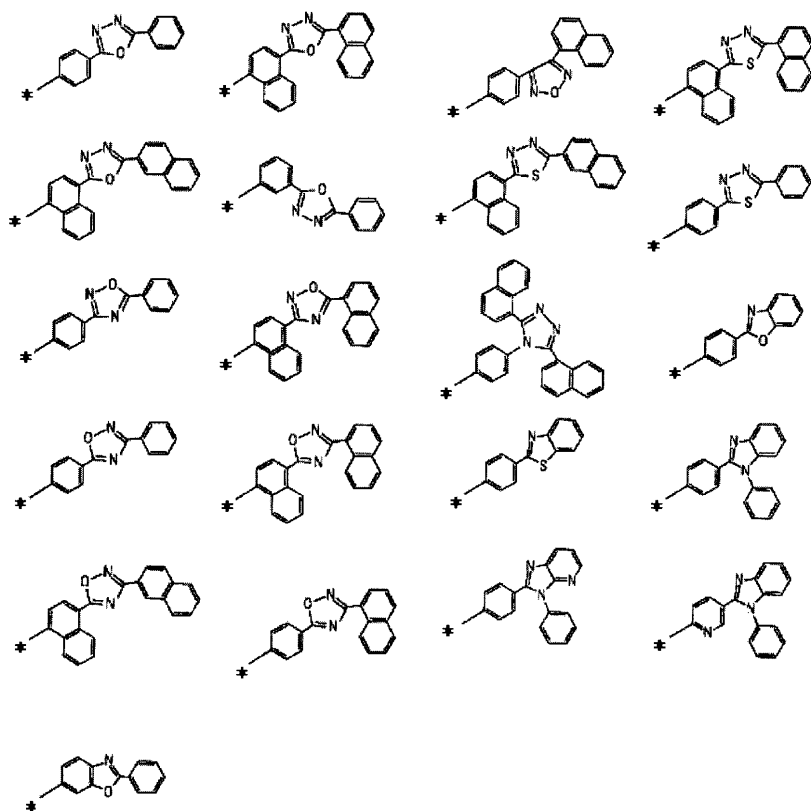
前記X,Yが、それぞれ独立して、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール(1,2,3-および1,2,4-)、テトラゾール、オキサジアゾール(1,2,4-, 1,2,5-および1,3,4-)、チアジアゾール(1,2,4-, 1,2,5-および1,3,4-)からなる群より選ばれる化合物から提供される一価の基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

前記X,Yが、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基である請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化 1 0 2】

20



30

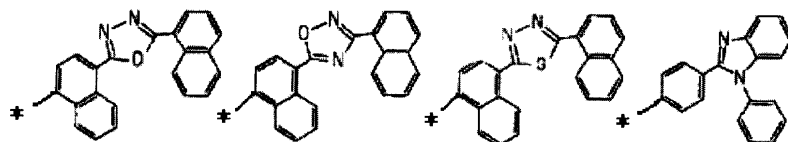
40

(* は、一般式 (1) で表される化合物の Si に結合する箇所を示すものである。)

【請求項 4】

前記X,Yが、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

【化 1 0 3】



(* は、一般式 (1) で表される化合物の Si に結合する箇所を示すものである。)

Z が、ケイ素を含む下記構造の環を形成可能な原子群を表すものである、

【化 1 0 4】



10

請求項 1 記載の有機発光素子。

【請求項 5】

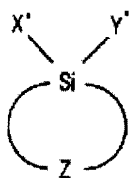
有機層の少なくとも 1 層が塗布により形成された請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 6】

一般式 (1 ') で表される化合物。

20

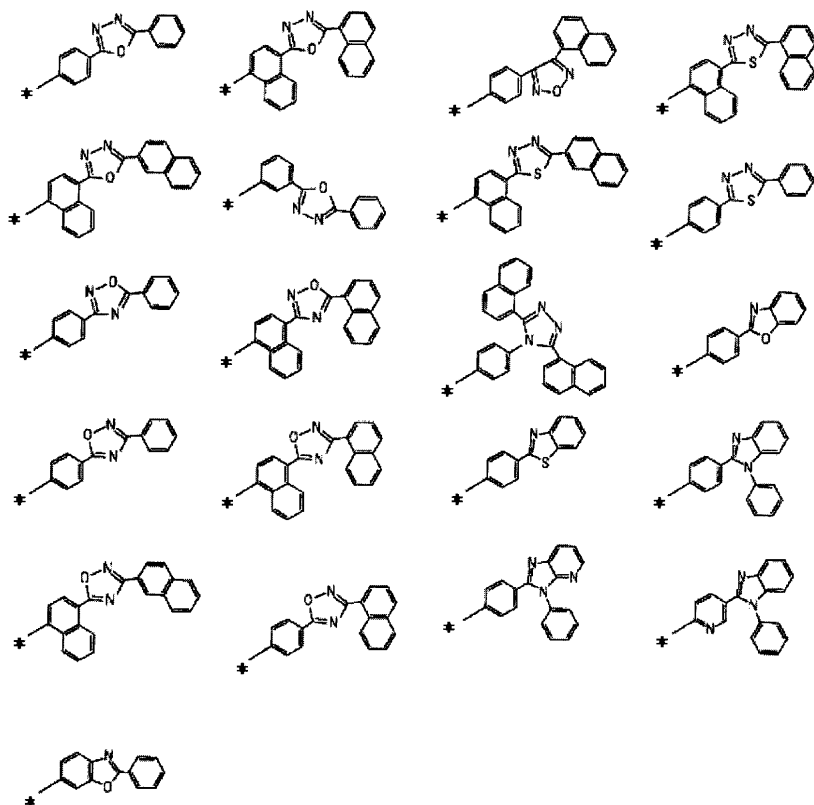
【化 1 0 5】



X ' , Y ' は、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

30

【化 1 0 6】



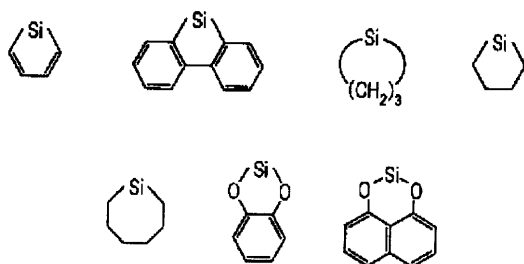
10

20

(* は、一般式 (1 ') で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

Z は、ケイ素を含む下記構造の中から選ばれる環を形成可能な原子群を表す。

【化 1 0 7】

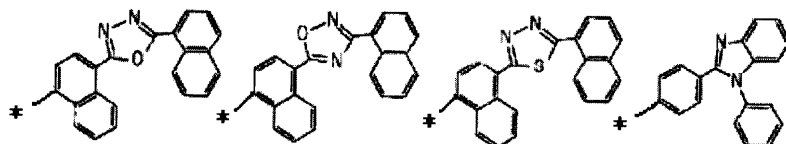


30

【請求項 7】

前記 X ' , Y ' が、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

【化 1 0 8】



40

(* は、一般式 (1 ') で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

Z が、ケイ素を含む下記構造の環を形成可能な原子群を表すものである、

【化 1 0 9】



請求項 6 記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の含ケイ素輸送性化合物、及び同化合物を用いた有機発光素子材料およびそれらを用いた有機発光素子に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機発光 (EL) 素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する EL 素子が知られている (Applied Physics Letters, 51, p.913 ~, (1987))。該文献記載の有機発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

20

この積層型素子で用いられている電子輸送材料としては、Alq (トリス-8-ヒドロキシ-キノリナートアルミニウム) に代表される軽金属錯体や、オキサジアゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールといった π 電子欠損型芳香族化合物が、優れた電子輸送材料として知られている。しかしながら、これらの化合物の中で、特に π 電子欠損型芳香族化合物を電子輸送材料として使用した場合、その有機発光素子は、生保存性に問題があることが知られている。

この問題を解決する手段として、縮合多環芳香族基を導入したり、対称性を向上させた化合物群を使用したりする技術が、Appl. Phys. Lett. 56, 799 (1990), Polymer Preprints (ACS) 349 (1997) 等の開示されている。また、高分子化するなどの技術についても、Appl. Phys. Lett. 63, 2627 (1993) 等の開示されている。

30

発明者らも、この電子輸送材料由来の有機発光素子の生保存性悪化を改良する技術について、これまで検討を重ねてきた。

【 0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、良好な電子輸送能を有する含ケイ素化合物を開発し、輝度の高い有機発光素子を作製するに適した有機発光素子材料を開発することにある。

【 0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の化合物、有機 EL 素子材料および有機 EL 素子によって達成された。

【 0 0 0 5】

40

1) 一般式 (1) で表される化合物を含む有機発光素子。

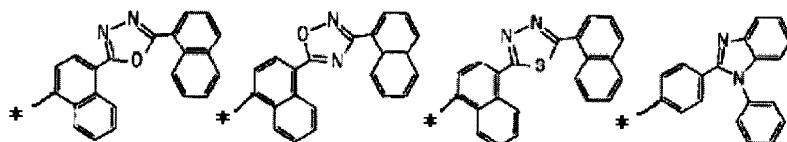
【 0 0 0 6】

【化 2】

(* は、一般式 (1) で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

4) 前記 X, Y が、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

【化 1 1 2】



(* は、一般式 (1) で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

Z が、ケイ素を含む下記構造の環を形成可能な原子群を表すものである、

【化 1 1 3】

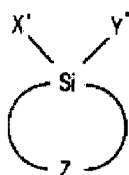


前項 1 記載の有機発光素子。

5) 有機層の少なくとも 1 層が塗布により形成された第 1 項 ~ 第 4 項のいずれかに記載の有機発光素子。

6) 一般式 (1 ') で表される化合物。

【化 1 1 4】



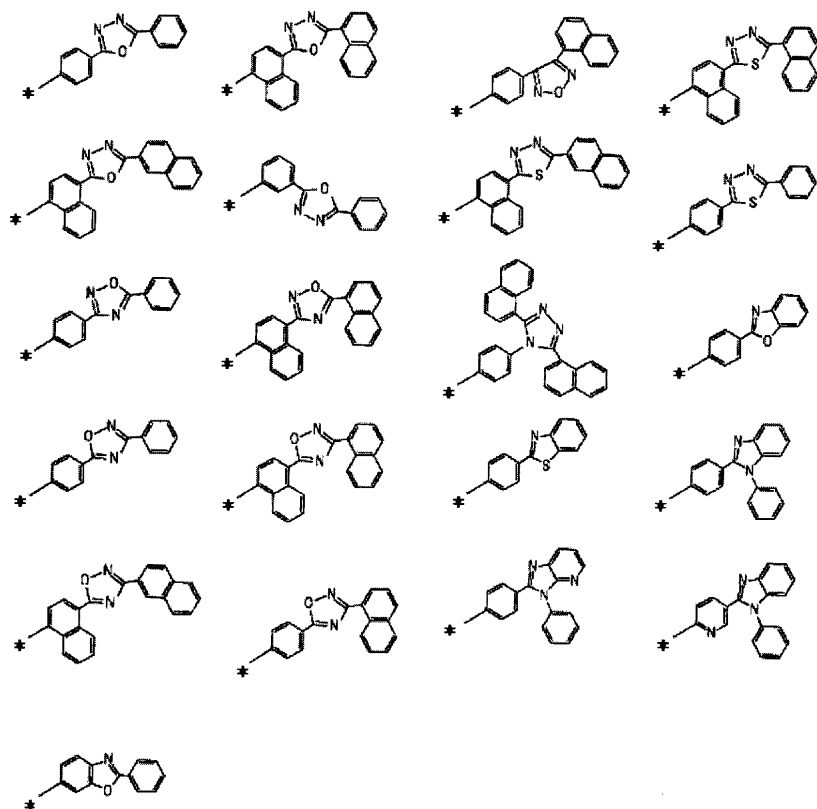
X ' , Y ' は、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

【化 1 1 5】

10

20

30



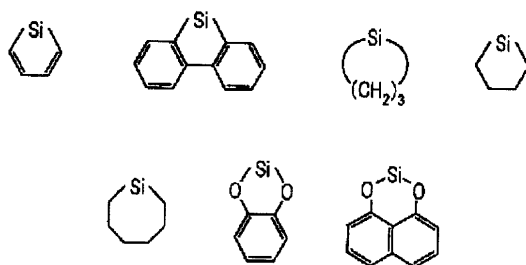
10

20

(* は、一般式 (1 ') で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

Z は、ケイ素を含む下記構造の中から選ばれる環を形成可能な原子群を表す。

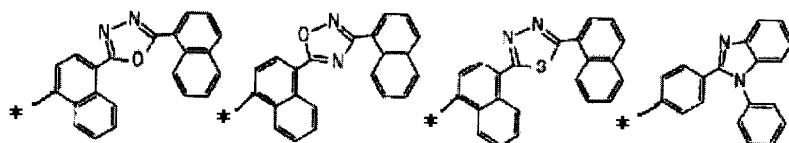
【化 1 1 6】



30

6) 前記 X ' , Y ' が、それぞれ独立して、下記構造から選ばれる基であり、

【化 1 1 7】



40

(* は、一般式 (1 ') で表される化合物の S i に結合する箇所を示すものである。)

Z が、ケイ素を含む下記構造の環を形成可能な原子群を表すものである、

【化 1 1 8】



【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の態様 】

まず、一般式 (1) で表される化合物について説明する。一般式 (1) で表される化合物は、電子輸送性の基が、環状構造の一部をなすケイ素原子に置換した構造の化合物である。

まず、電子輸送性を有する基である、X,Yについて説明する。

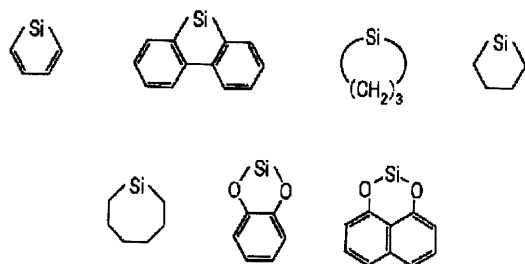
X,Yは、それぞれ独立して、2つ以上のヘテロ原子を有する含窒素5員環型ヘテロ芳香族化合物から提供される一価の基を表す。好ましくは両者が同一構造を有するものである。

ヘテロ原子を有する含窒素5員環型ヘテロ芳香族化合物の例としては、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール(1,2,3-および1,2,4-)、テトラゾール、オキサジアゾール(1,2,4-, 1,2,5-および1,3,4-)、チアジアゾール(1,2,4-, 1,2,5-および1,3,4-)、などを挙げることができる。これら同士、あるいは芳香族炭化水素と縮合したタイプの化合物も同様に使用可能である。

次に、Zで表される環状構造の基について説明する。

本発明の化合物の特徴である、Zで形成される環状構造は、ケイ素を含む下記構造の中から選ばれる環を形成可能な原子群を表す。

【 化 1 1 9 】



X,Y,Zで表される基及び原子団は、さらにその構造の一部が互いに連結した環状構造を形成していてもよい。

X,Y,Zで表される基及び原子団には、水素原子以外にさまざまな置換基が置換可能である。その例を列举すると、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ホルミル基、もしくは置換あるいは無置換のアルキル基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニリル基、ピレニル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。）、1~3級アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16である。例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。）、イミノ基（ $-CR_{11}=NR_{12}$ または $-N=CR_{13}R_{14}$ で表される基。ここで $R_{11} \sim R_{14}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1~3級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~30、

より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリールカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフトレンスルホニル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。)、アリールカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。))などである。

さらに、一般式(1)で表される化合物は、そのケイ素含有環構造をその繰り返し単位の一部に有する、ポリマー化合物を形成してもよい。この場合、X,Y,Zの中にエチレン性不飽和結合などの重合性基、もしくは縮重合を起こすようなカルボキシル基やアミノ基、エステル基といった重合性基を含有し、その基が重合することによりポリマーを形成してもよいし、一般式(1)で表される化合物の前駆体が一般式(1)の化合物骨格を形成しつつポリマーを形成してもよい。

【0009】

一般式(1)で表される化合物は、低分子・高分子いずれの場合であっても、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有

10

20

30

40

50

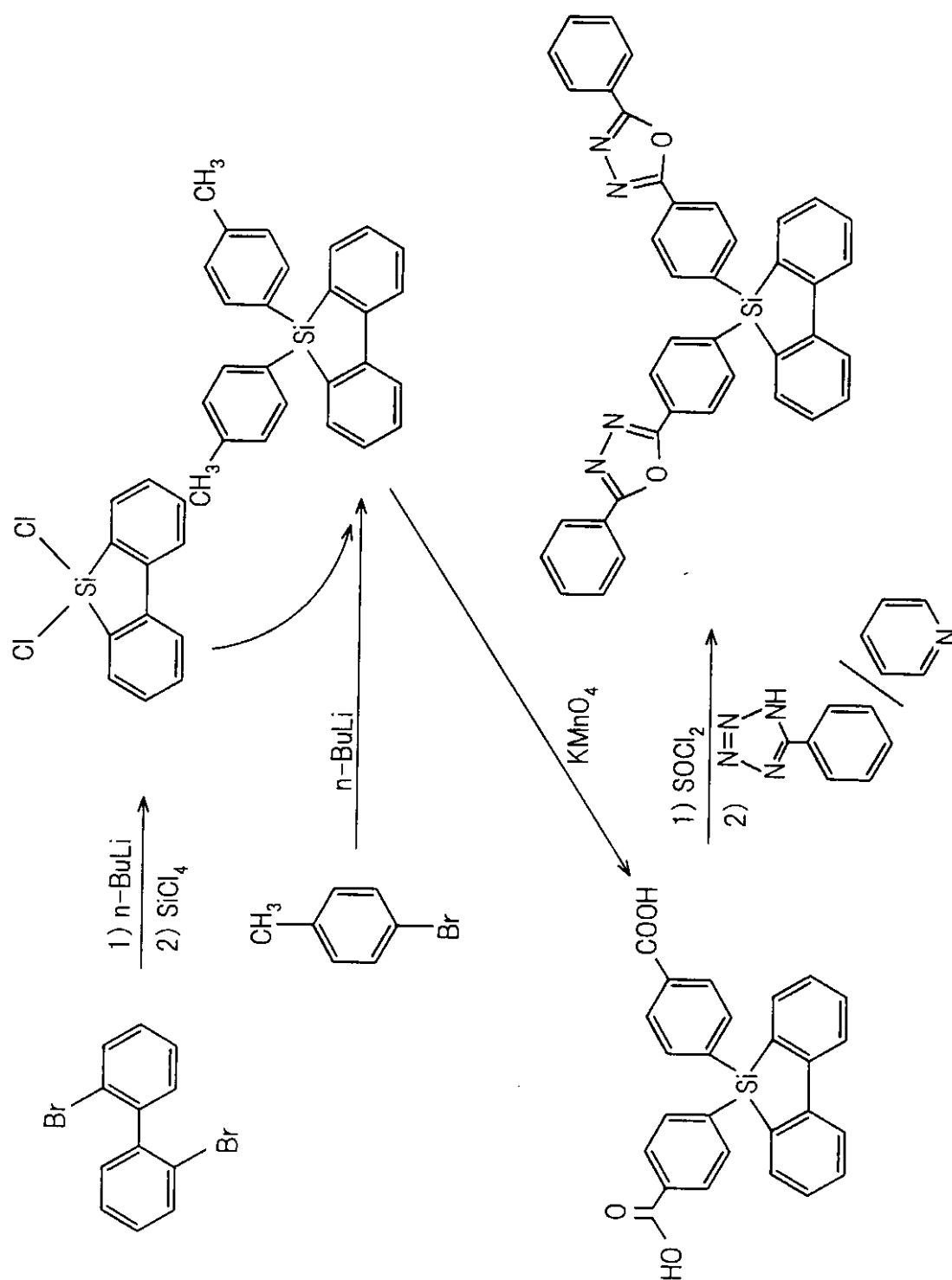
機発光素子に使用し、素子を構成した後、あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって最終的な構造に誘導してもよい。低分子化合物として使用する場合、その分子量として好ましくは200～5000、好ましくは300～2000の範囲である。高分子化合物として使用する場合、平均分子量(Mw)として好ましくは2000～1000000、好ましくは5000～100000の範囲である。

【0010】

一般式(1)で表される化合物は、公知の方法で合成可能である。最も一般的な方法としては、まずハロゲノシラン化合物からZに相当する構造を導入し、その後X,Yで表される構造を導入する方法を挙げることができる。以下に一般的な合成スキームを記載し、その後、本発明の化合物の具体例を例示する。本発明はもちろんこの具体例によって限定されるものではない。

【0011】

【化3】



【 0 0 1 2 】

【 化 4 】

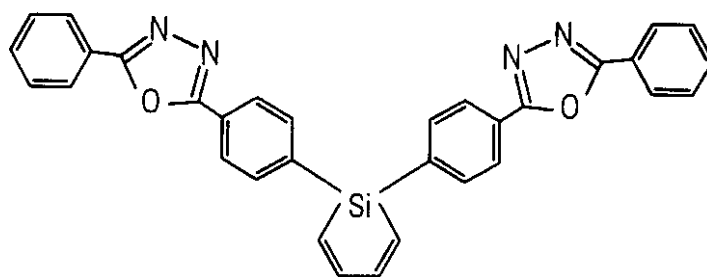
10

20

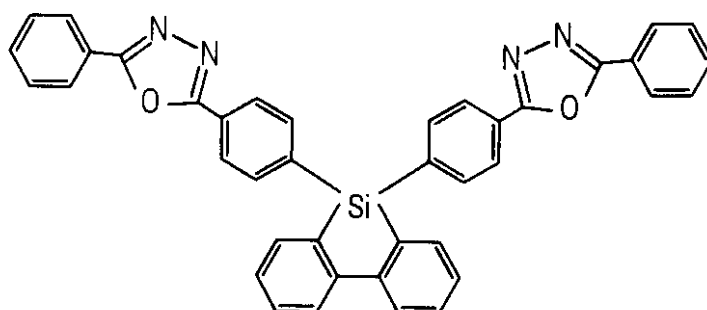
30

40

ET-1

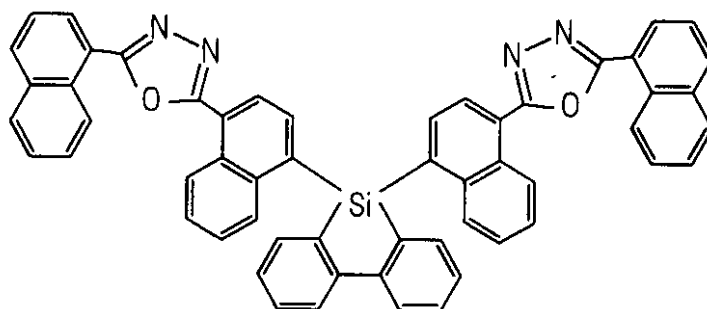


ET-2



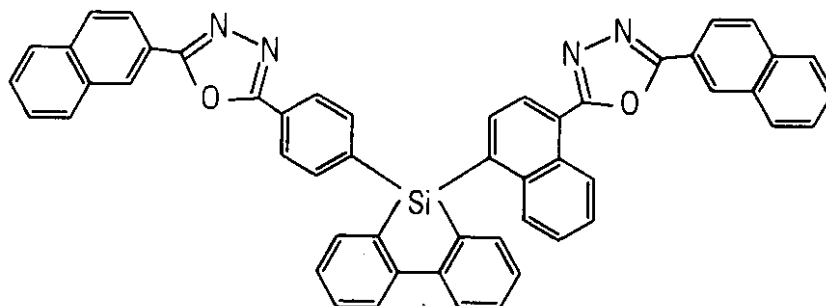
10

ET-3



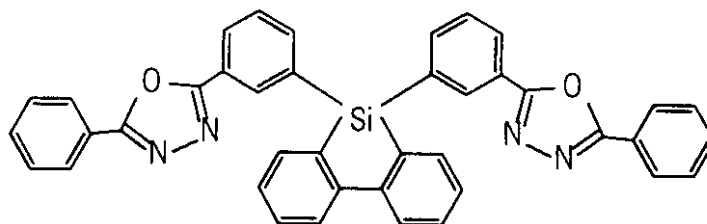
20

ET-4



30

ET-5

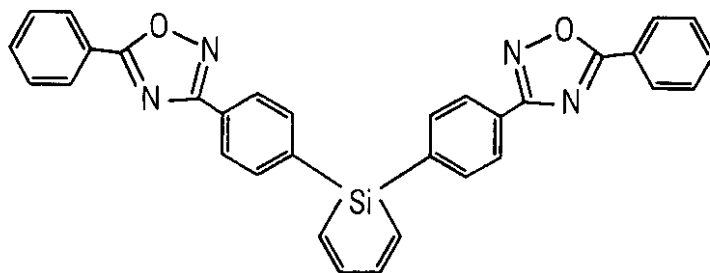


40

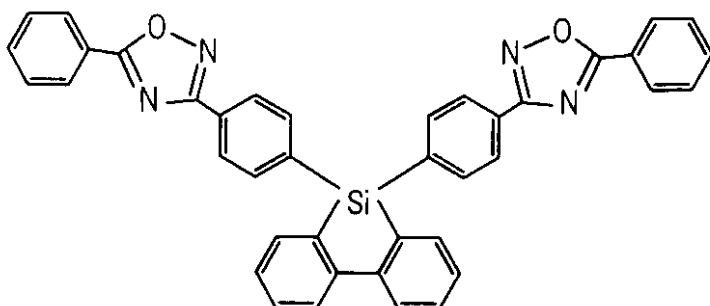
【 0 0 1 3 】

【 化 5 】

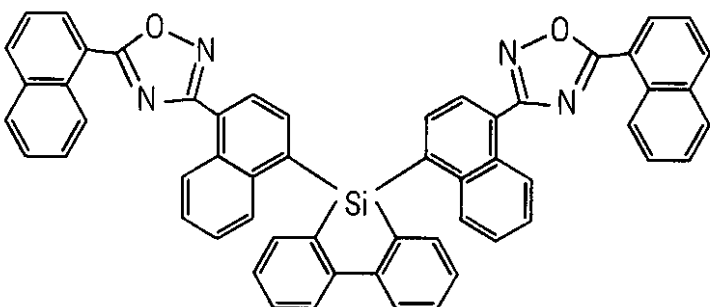
ET-6



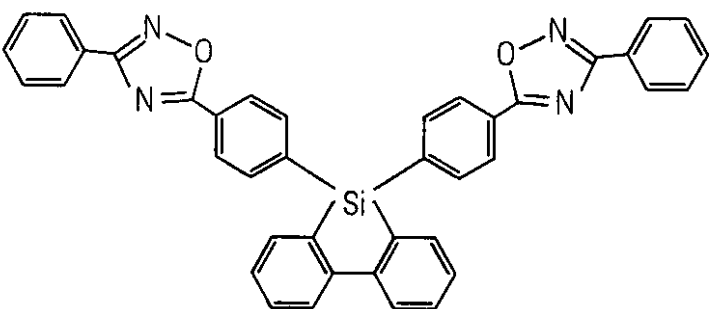
ET-7



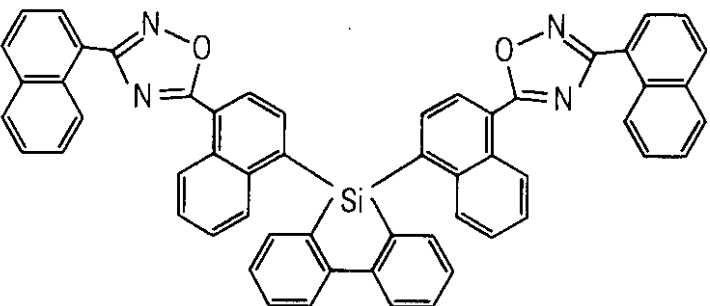
ET-8



ET-9

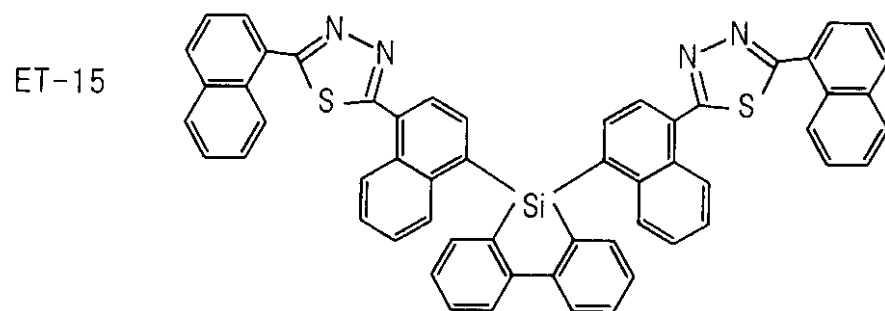
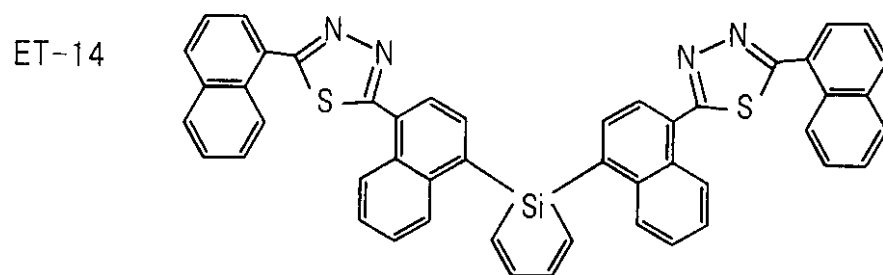
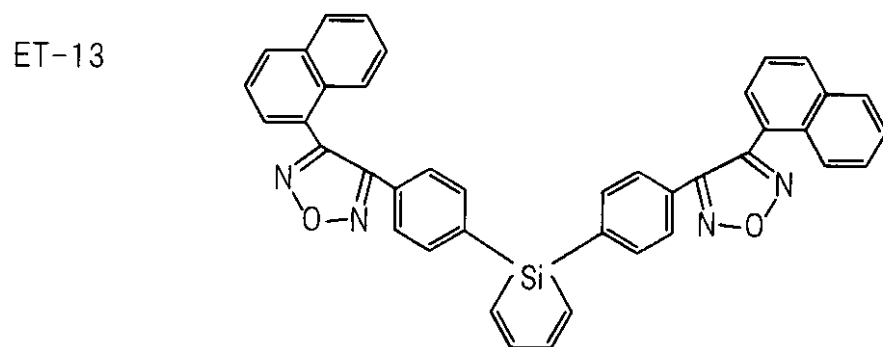
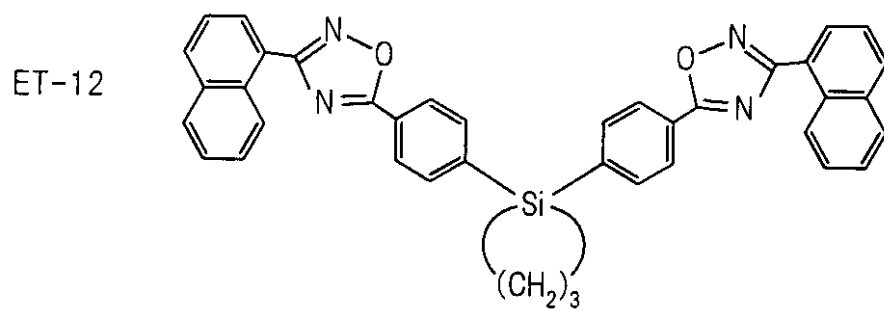
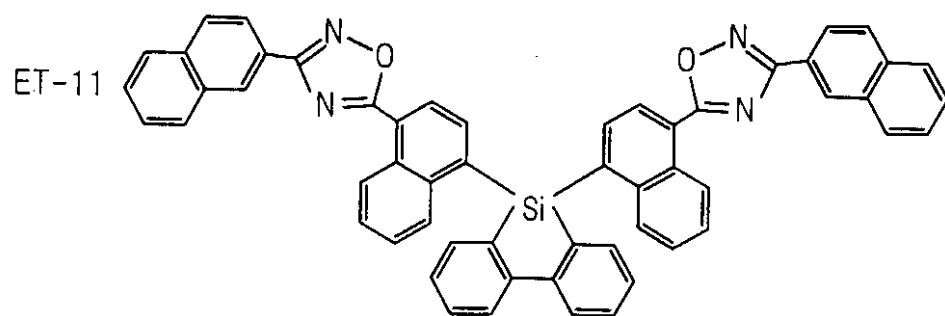


ET-10



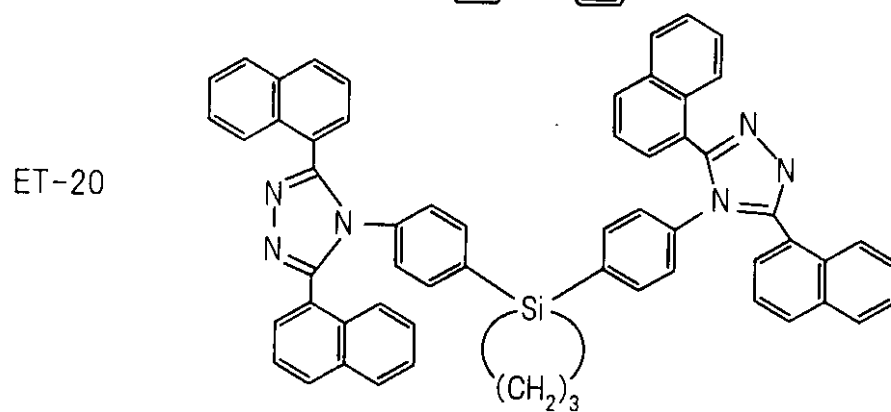
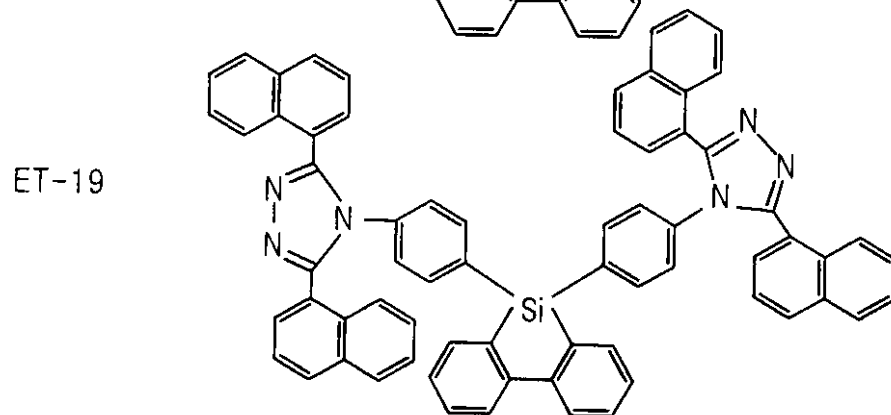
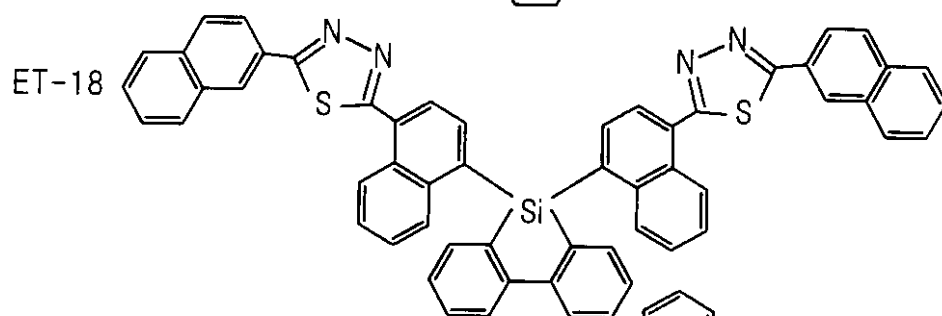
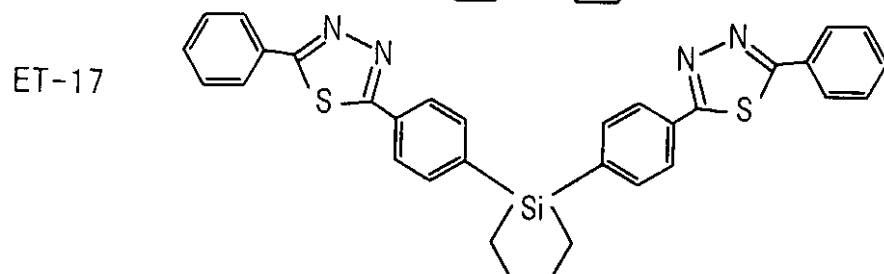
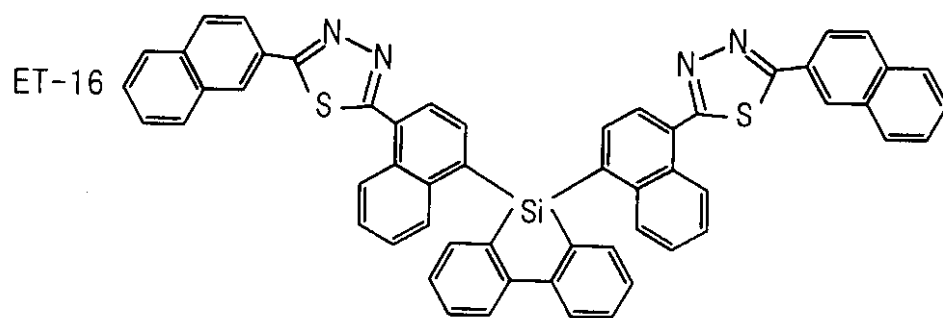
【 0 0 1 4 】

【 化 6 】

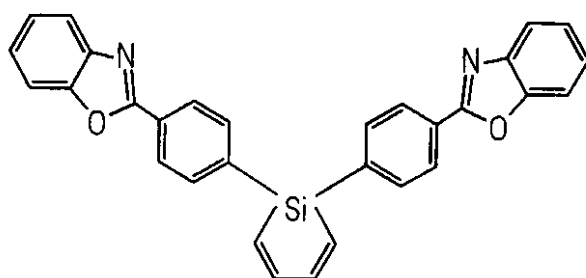


【 0 0 1 5 】

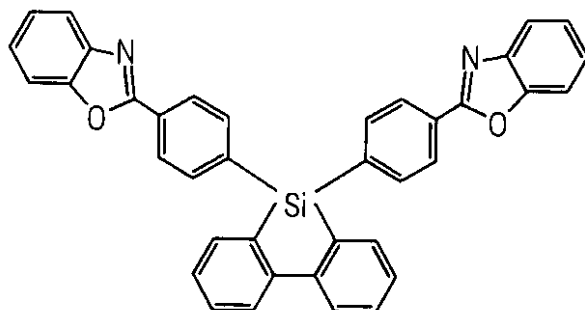
【 化 7 】



ET-21

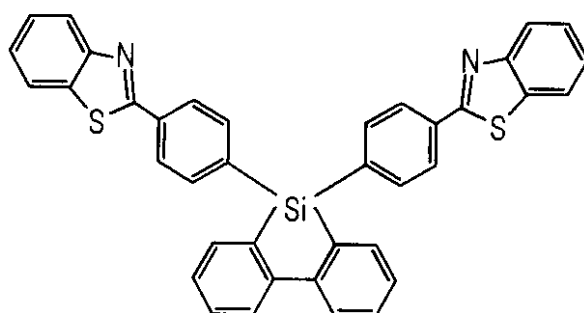


ET-22



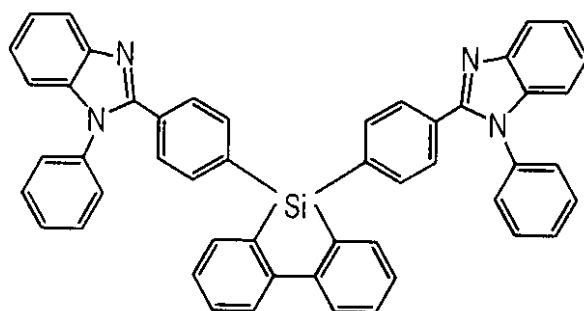
10

ET-23



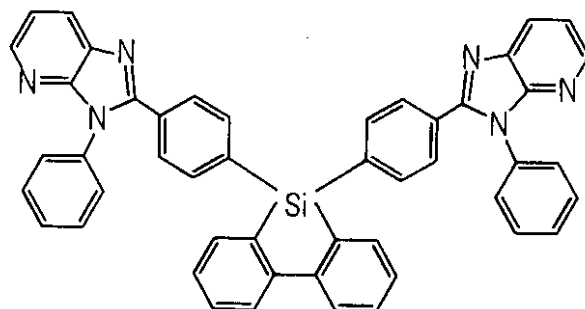
20

ET-24



30

ET-25

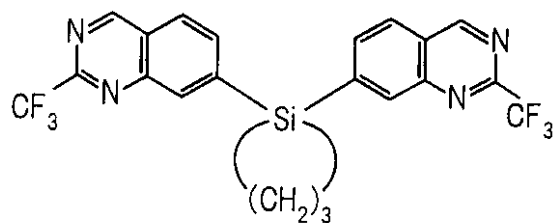


40

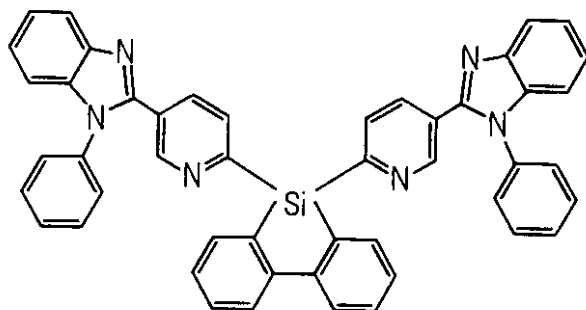
【 0 0 1 7 】

【 化 9 】

ET-26

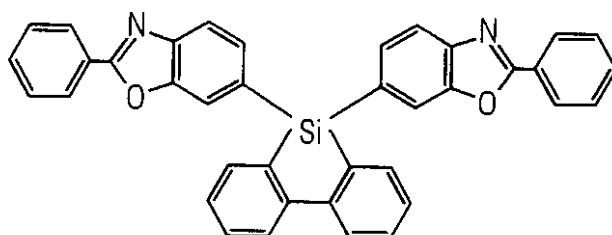


ET-27



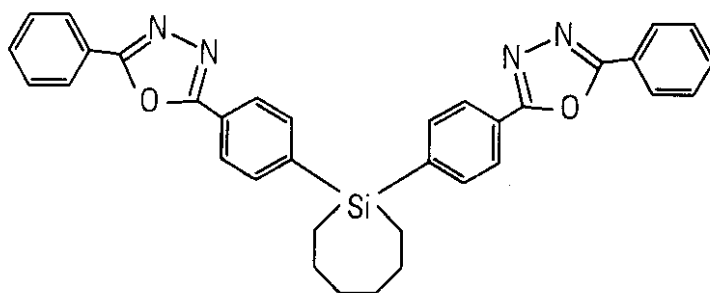
10

ET-28



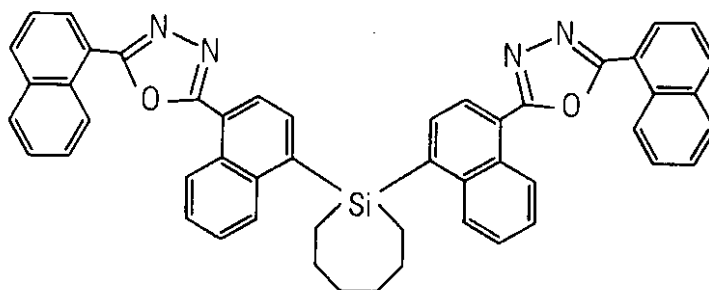
20

ET-29



30

ET-30

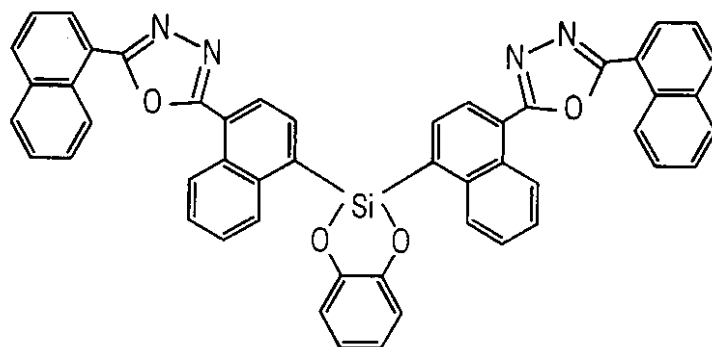


40

【 0 0 1 8 】

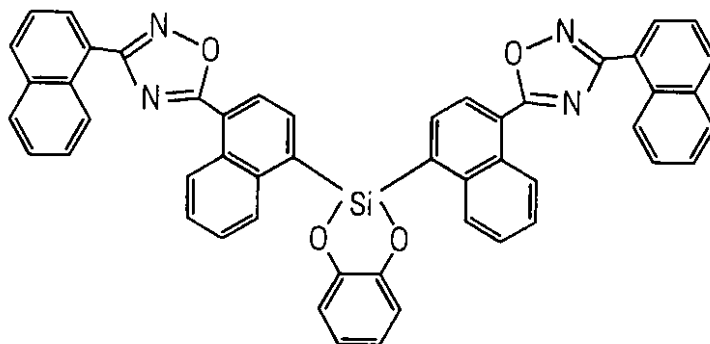
【 化 1 0 】

ET-31



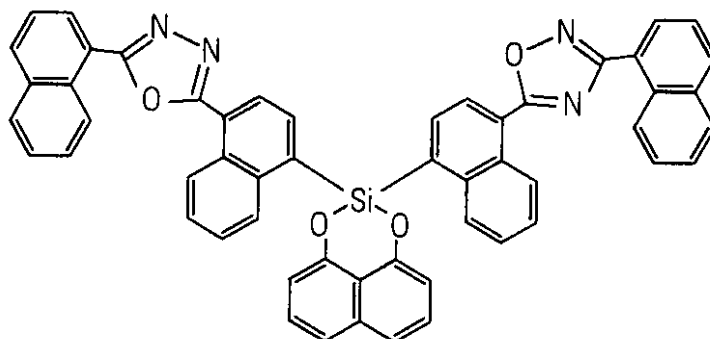
10

ET-32



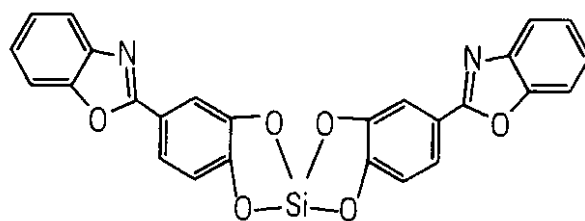
20

ET-33



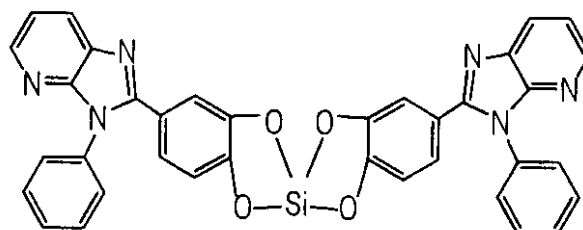
30

ET-34



40

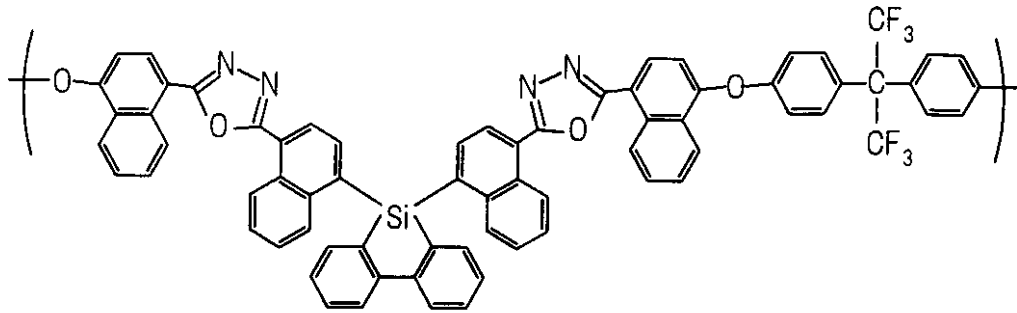
ET-35



【 0 0 1 9 】

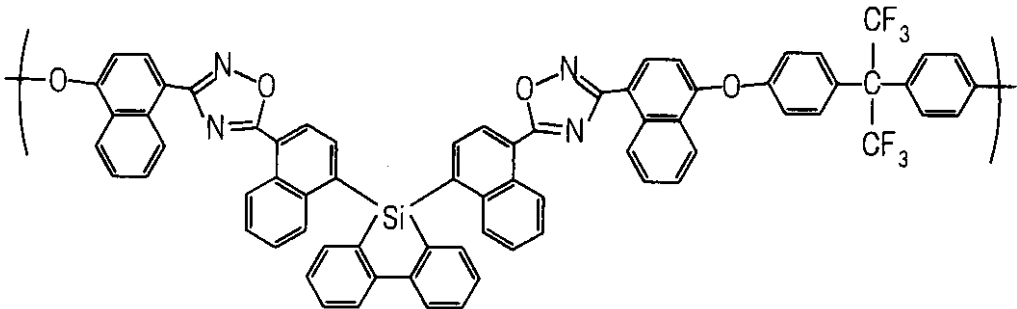
【 化 1 1 】

ET-36



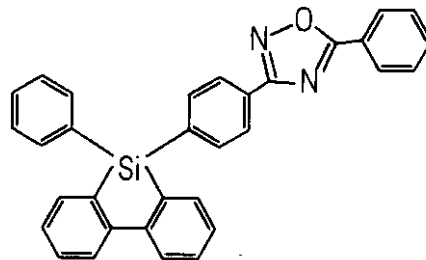
10

ET-37



20

ET-38



30

【 0 0 2 0 】

次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、

50

ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0023】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル-ゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0024】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることにもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0025】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができ機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明のアミン化合物を含有するものであるが、他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン

10

20

30

40

50

誘導体、芳香族ジメチリدين化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0026】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0027】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。本発明では、一般式(1)の化合物をこの目的に使用する。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0028】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、Ge

10

20

30

40

50

O、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法を適用できる。

【0029】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

（実施例1）

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアニン（約10nm）を蒸着した。次にNPD（N,N'-ビス（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジン）約40nm、Alq（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム）約20nm、さらにDNPB（2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール）約40nmを順に10⁻³～10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101を作製した。

素子101に対して、DNPBの代わりに比較化合物3種と本発明の化合物4種を用いた以外は、101と全く同じ組成のEL素子102～108を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

表1

素子No.	電子輸送材料	発光λ _{max} (nm)	印可電圧10Vでの輝度(cd/m ²)
101(比較例)	DNPB	525	2500
102(比較例)	A	526	78
103(比較例)	B	525	126
104(比較例)	C	522	168
105(本発明)	ET-3	526	3900
106(本発明)	ET-10	525	4300
107(本発明)	ET-15	527	4500
108(本発明)	ET-24	526	4400

【0031】

【化12】

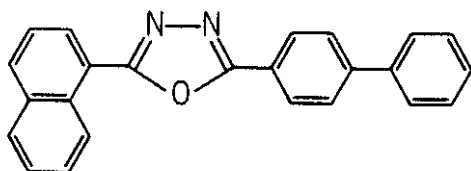
10

20

30

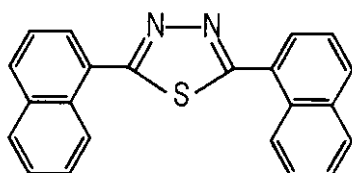
40

電子輸送材料 A



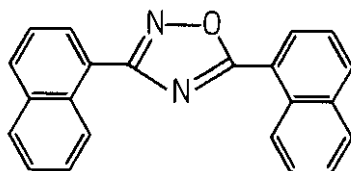
10

電子輸送材料 B



20

電子輸送材料 C



30

【 0 0 3 2 】

また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85 の加熱条件下で 1 0 日間保存した後に、同様の輝度測定および発光面状観察を行った結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

表2

素子No.	発光 λ max(nm)	印可電圧10Vでの輝度(cd/m ²)	発光面状(目視評価)
101(比較例)	523	1020	×
102(比較例)	525	18	×
103(比較例)	524	78	×
104(比較例)	526	75	×
105(本発明)	526	2900	△
106(本発明)	523	3500	○
107(本発明)	525	3860	○
108(本発明)	524	3760	○

40

【 0 0 3 4 】

50

表 1 の結果から明らかな様に、比較化合物を用いた素子102～104ではタイプ素子101に比べて低輝度の発光しか得られていないことがわかる。これに対して、本発明の電子輸送材料を用いた素子105～108では、タイプ同等以上の発光が観測された。

さらに、表 2 の結果から、本発明の化合物を用いた素子では、耐久性の面においても、タイプ以上の性能が得られていることがわかる。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリ(N-ビニルカルバゾール(PVK)) 40mg、DNPB 12mg、クマリン-6 10mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピンコートした。このときの有機層の膜厚は約120nmであった。次いで実施例 1 と同様に陰極を蒸着し、EL素子201を作製した。

素子201に対して、DNPBの代わりに比較化合物 2 種と本発明の化合物 2 種を用いた以外は、201と全く同じ組成のEL素子202～205を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

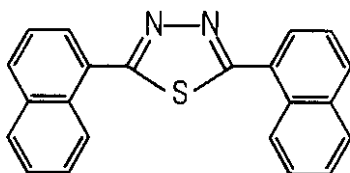
表3

素子No.	電子輸送材料	発光 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	印可電圧18Vでの輝度(cd/m^2)
201(比較例)	DNPB	516	2200
202(比較例)	X	517	1600
203(比較例)	Y	519	1300
204(本発明)	ET-3	521	3500
205(本発明)	ET-10	518	3200

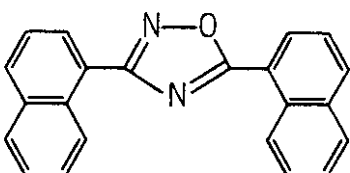
【 0 0 3 6 】

【化 1 3】

電子輸送材料 X



電子輸送材料 Y



【 0 0 3 7 】

表 3 の結果から明らかな様に、比較化合物を用いた素子202,203ではタイプ素子201に比べて低輝度の発光しか得られていないことがわかる。これに対して、本発明の電子輸送材料を用いた素子204,205では、タイプ同等以上の高い輝度の発光が観測された。

【発明の効果】

本発明のケイ素環構造を有する化合物を用いることによって、輝度が高く、且つ耐久性に優れた有機発光素子が得られる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 7/02-7/21

C09K 11/06

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)